



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11071431 A**(43) Date of publication of application: **16 . 03 . 99**

(51) Int. Cl

C08F210/06
C08K 3/34
C08L 23/10
/(C08L 23/10 , C08L 23:16)

(21) Application number: **09208120**(22) Date of filing: **01 . 08 . 97**

(30) Priority: **16 . 08 . 96 JP 08216201**
18 . 06 . 97 JP 09161525

(71) Applicant: **IDEMITSU PETROCHEM CO LTD**

(72) Inventor: **SUMITOMO KOJI**
NAKAGAWA SUSUMU
TODA MASATOSHI
KOBAYASHI YUTAKA
YAMADA MOTOKI

(54) **POLYPROPYLENE-BASED RESIN AND**
POLYPROPYLENE-BASED RESIN COMPOSITION

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polypropylene-based resin composition improved in flowability, rigidity, tensile elongation at break and impact resistance by mixing a polypropylene-based resin specified in melt index, xylene-solubles content, etc., with an ethylene and/or α -olefin copolymer and talc.

SOLUTION: This composition comprises 45-90 wt.% polypropylene resin characterized in that the MI is 30-70 g/10 min, the content (x) of xylene solubles at 25°C is 5-15 wt.%, the ethylene unit content (z) as determined by the isotope carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{13}C -NMR) is 2.00 dl/g or above, the content of viscosity (at 135°C in decalin) is 2.00 dl/g or above, the content of xylene insolubles at 25°C and the ethylene unit content (y wt.%) as determined by the ^{13}C -NMR satisfy the relationship, the content of components having molecular weights of 10^6 or above in a molecular weight distribution curve in terms of the polystyrene as determined by gel permeation chromatography is 2 wt.% or above, the MI is 40-130 g/10 min or above, etc., 5-50 wt.% copolymer based on ethylene and/or an α -olefin and 0-25 wt.% talc.

$$100y / [y \times (1 - x / 100) + x] \leq 1.13z - 16.6$$

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71431

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 210/06

C 0 8 F 210/06

C 0 8 K 3/34

C 0 8 K 3/34

C 0 8 L 23/10

C 0 8 L 23/10

// (C 0 8 L 23/10

23: 16)

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平9-208120

(71) 出願人 000183657

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月1日

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(31) 優先権主張番号 特願平8-216201

(72) 発明者 住友 孝司

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(32) 優先日 平8(1996) 8月16日

(72) 発明者 中川 将

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 戸田 昌利

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(31) 優先権主張番号 特願平9-161525

(32) 優先日 平9(1997) 6月18日

(72) 発明者 小林 豊

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 山田 材

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 流動性、剛性及び耐衝撃性を高いレベルでバランスよく有するポリプロピレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 MIが30~70、25℃キシレン可溶成分の含有量(x)が5~15重量%であって、該可溶成分が、(イ)エチレン単位含有量(z)が20~30重量%、(ロ)135℃デカリン中での極限粘度が2.00以上であり、かつ25℃キシレン不溶成分が、(ハ)エチレン単位含有量(y)が、式

$$100y \{y \times (1 - x/100) + x\} \leq 1.13z - 16.6$$

を満たし、(ニ)GPC法による分子量 10^6 以上の成分の含有量が2重量%以上で、(ホ)MIが40~130であり、(ヘ)立体規則性指標が98.5%以上であるポリプロピレン系樹脂、並びに、(A)このポリプロピレン系樹脂45~90重量%、(B)エチレン系共重合体5~50重量%及び(C)タルク0~25重量%を含むポリプロピレン系樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メルトインデックスが30～70g/10分であって、25℃キシレンに対する可溶成分の含有量(x)が5～15重量%であり、かつ該可溶成分が、
(イ) 同位体炭素核磁気共鳴分光(¹³C-NMR)法で求めたエチレン単位含有量(z)が20～30重量%で*

$$100y/[y \times (1-x/100) + x] \leq 1.13z - 16.6 \cdots [I]$$

の関係を満たすこと、(ニ) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法で求めたポリスチレン基準の分子量分布曲線において、分子量10⁶以上の成分の含有量が2重量%以上であること、(ホ) メルトインデックスが40～130g/10分であること、及び
(ヘ) 同位体炭素核磁気共鳴分光(¹³C-NMR)法で求めた立体規則性指標が98.5%以上であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂。

【請求項2】 (A) 請求項1記載のポリプロピレン系樹脂45～90重量%、(B) エチレン及び/又は炭素数3以上のα-オレフィンを主成分とする共重合体5～50重量%及び(C) タルク0～25重量%を含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 成分55～75重量%、(B) 成分10～20重量%及び(C) 成分15～25重量%を含有する請求項2記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項4】 (B) 成分の共重合体が、スチレン単位10～35重量%を含有するものである請求項3記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項5】 (A') ポリプロピレン系樹脂45～90重量%、(B') プテン-1単位含有量が10～25モル%、メルトインデックスが0.5～10g/10分、融解ピーク温度が20～50℃、結晶化発熱量が20～50J/g及び結晶化発熱量(J/g)/プテン-1単位含有量(モル%)が1.4以上であるエチレン-プテン-1共重合体5～50重量%及び(C) タルク0～25重量%を含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項6】 (A') 成分のポリプロピレン系樹脂が、アイソタクチック構造を有するプロピレン単重合体からなるホモ部とエチレン-プロピレンランダム共重合体からなる共重合部を有するメルトインデックスが30～100g/10分のブロック共重合体であって、共重合部の含有量が3～20重量%であり、かつ共重合部中のエチレン単位含有量が20～35重量%である請求項5記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリプロピレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、従来のものに比べて、流動性、剛性、引張り破断伸び及び耐衝撃性などが高いレベルで、かつバランスよく保持され、自動車部品や各種家庭用電気器具のハウジ

* あること、及び(ロ) 135℃デカリン中での極限粘度[η]が2.00デシリットル/g以上であること、並びに25℃キシレンに対する不溶成分が、(ハ) 同位体炭素核磁気共鳴分光(¹³C-NMR)法で求めたエチレン単位含有量(y:重量%)が、式[I]

ング材料などに好適に用いられるポリプロピレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 結晶性ポリプロピレンは機械的特性及び加工性に優れることから、フィルムや各種成形品の素材として多くの分野において幅広く用いられており、とりわけ射出成形分野における需要が多い。しかしながら、この結晶性ポリプロピレンは、ポリスチレンやABS樹脂などに比べて、剛性と耐衝撃性とのバランスに劣るため、用途が制限されるのを免れない。また、平均分子量を高めると衝撃強度が向上し、剛性と耐衝撃性とのバランスに優れたものとなるが、加工性が低下し、特に射出成形において生産性が悪くなるという問題が生じる。そこで、加工性を損なうことなく、剛性と耐衝撃性とのバランスを向上させたものが求められている。

【0003】ところで、結晶性ポリプロピレンの剛性あるいは弾性率を改良する目的で、分子量の異なるポリマー混合物を二段階の重合で製造する方法が知られている。例えば特開昭57-190006号公報においては、固有粘度[η]がそれぞれ0.6～1.7デシリットル/gと1.5～4.5デシリットル/gである重合体の混合物を製造する方法が、特開昭58-7406号公報においては、固有粘度[η]がそれぞれ0.6～3.5デシリットル/gと5～10デシリットル/gの重合体の混合物を製造する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法においても剛性あるいは、弾性率の改善はまだ不十分である。

【0004】さらに、特開平4-356511号公報においては、分子量2,000～26,000の成分の含有量A_i(重量%)と極限粘度[η]とが、式

$$\log A_i \geq 1.60 - 1.32 \times \log [\eta]$$

の関係を満たすポリプロピレンが提案されているが、このポリプロピレンは、弾性率及び耐熱性は改良されているものの、剛性と耐衝撃性とのバランスの改良は不十分である。また結晶性ポリプロピレンは、特に低温衝撃強度が低いため、一般にエチレン-プロピレンゴム(EPR)などのゴム状弾性体を添加することによる改良が行われている。しかしながら、この場合、耐衝撃性は向上するものの、剛性が著しく低下するのを免れないという問題が生じる。したがって、剛性を低下させることなく、耐衝撃性を向上させたポリプロピレン系樹脂組成物が望まれていた。

【0005】一方、従来、ポリプロピレン系樹脂に、エ

チレン-ブテン-1共重合体を配合することが種々試みられている。例えば、ポリプロピレン系樹脂に、特定のエチレン-ブテン-1共重合体を配合することにより、剛性と耐衝撃性のバランスに優れるものが得られることが開示されており（特開平6-192506号公報、同7-18151号公報）、そして、使用するエチレン-ブテン-1共重合体が、融解ピーク温度80℃以下で、X線法結晶化度20%未満のような結晶化度の低いものほど、優れた効果を発揮するとしている。また、特開平9-87478号公報では、融解温度60~100℃のエチレン-ブテン-1共重合体を用いることにより、剛性と耐衝撃性のバランスを向上させることが開示されている。

【0006】しかしながら、このようなエチレン-ブテン-1共重合体を配合してなるポリプロピレン系樹脂組成物は、剛性と耐衝撃性の高いレベルでのバランスについては、必ずしも充分に満足しうるものではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、従来のポリプロピレン系樹脂やポリプロピレン系樹脂組成物に比べて、流動性、剛性、引張り破断伸び及び耐衝撃性が高いレベルでバランスのとれたポリプロピレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0008】

*

$$100y / [y \times (1 - x / 100) + x] \leq 1.13z - 16.6 \cdots [I]$$

の関係を満たすこと、(ニ)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法で求めたポリスチレン基準の分子量分布曲線において、分子量 10^6 以上の成分の含有量が2重量%以上であること、(ホ)メルトインデックスが40~130g/10分であること、及び

(ヘ)同位体炭素核磁気共鳴分光(^{13}C -NMR)法で求めた立体規則性指標が98.5%以上であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂、

【0010】(2)(A)上記(1)のポリプロピレン系樹脂45~90重量%、(B)エチレン及び/又は炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする共重合体5~50重量%及び(C)タルク0~25重量%を含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物(以下、ポリプロピレン系樹脂組成物Iと称す。)、及び

【0011】(3)(A')ポリプロピレン系樹脂45~90重量%、(B')ブテン-1単位含有量が10~※

装置：日本電子(株)製JNM-EX400
パルス幅：9 μs (45°)
パルス繰り返し時間：4秒
スペクトル幅：20000Hz
測定温度：130℃
積算回数：1000~10000回

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のポリプロピレン系樹脂

*【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のメルトインデックス及び25℃キシレンに対する可溶成分含有量を有し、かつ25℃キシレンに対する可溶成分及び不溶成分が、それぞれ特定の性状を有するポリプロピレン系樹脂、及びこのポリプロピレン系樹脂と特定の共重合体と場合によりタルクとをそれぞれ所定の割合で含有するポリプロピレン系樹脂組成物、あるいは、通常のポリプロピレン系樹脂と特定の性状を有するエチレン-ブテン-1共重合体と、場合によりタルクとをそれぞれ所定の割合で含有するポリプロピレン系樹脂組成物がその目的に適合しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0009】すなわち、本発明は、

(1)メルトインデックスが30~70g/10分であって、25℃キシレンに対する可溶成分の含有量(x)が5~15重量%であり、かつ該可溶成分が、(イ)同位体炭素核磁気共鳴分光(^{13}C -NMR)法で求めたエチレン単位含有量(z)が20~30重量%であること、及び(ロ)135℃デカリン中での極限粘度 $[\eta]$ が2.00デシリットル/g以上であること、並びに25℃キシレンに対する不溶成分が、(ハ)同位体炭素核磁気共鳴分光(^{13}C -NMR)法で求めたエチレン単位含有量(y:重量%)が、式[I]

※25モル%、メルトインデックスが0.5~10g/10分、融解ピーク温度が20~50℃、結晶化発熱量が20~50J/g及び結晶化発熱量(J/g)/ブテン-1単位含有量(モル%)が1.4以上であるエチレン-ブテン-1共重合体5~50重量%及び(C)タルク0~25重量%を含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物(以下、ポリプロピレン系樹脂組成物IIと称す。)を提供するものである。

【0012】なお、本発明における ^{13}C -NMRの測定はすべて下記の方法による。すなわち、NMR試料管に試料220mgを採取し、これに1,2,4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン混合溶媒(容量比90/10)3ミリリットルを加えたのち、キャップをして130℃で均一に溶解後、 ^{13}C -NMRの測定を次に示す測定条件で行う。

は、以下に示す性状を有するものである。まず、メルトインデックス(MI)が30~70g/10分の範囲で

ある。このMIが30g/10分未満では流動性が不十分で、加工性が悪く、また70g/10分を超えると耐衝撃性が低下する。流動性及び耐衝撃性などの面から、好ましいMIは35~55g/10分の範囲であり、特に37~50g/10分の範囲が好適である。なお、このMIは、JIS K-7210に準拠し、温度230℃、荷重2.16kgの条件で測定した値である。

【0014】次に、25℃キシレンに対する可溶成分の含有量(x)が5~15重量%の範囲である。この可溶成分の含有量が5重量%未満では耐衝撃性及び伸び引張り破断伸びが不十分であり、また15重量%を超えると剛性及び流動性が低下する。耐衝撃性、剛性及び流動性のバランスなどの面から、この可溶成分の好ましい含有量は5~13重量%の範囲であり、特に5~10重量%の範囲が好適である。

【0015】またこの可溶成分は、(イ) ^{13}C -NMR *

$$100y / [y \times (1 - x/100) + x] \leq 1.13z - 16.6 \cdots [I]$$

〔ただし、xは25℃キシレンに対する可溶成分の含有量(重量%)、zは前記可溶成分中のエチレン単位含有量(重量%)を示す。〕の関係を満たすこと、(ニ)GPC法で求めたポリスチレン基準の分子量分布曲線において、分子量 10^6 以上の成分の含有量が2重量%以上であること、(ホ)MIが40~130g/10分であること、及び(ヘ) ^{13}C -NMR法で求めた立体規則性指標が98.5以上であることが必要である。 ^{13}C -NMR法で求めたエチレン単位含有量(y)が上記関係式[I]を満たさない場合は、伸びが低下するとともに、剛性及び耐衝撃性のバランスが低下する。また、GPC法で求めたポリスチレン基準の分子量分布曲線において、分子量 10^6 以上の成分の含有量が2重量%未満では剛性が不十分である。なお、この分子量 10^6 以上の ※

$$K_{pp} = 1.21 \times 10^{-4}, \quad \alpha_{pp} = 0.707$$

$$K_{pp} = 1.34 \times 10^{-4}, \quad \alpha_{pp} = 0.750$$

また、測定条件は次のとおりである。

カラム	: Shodex UT-806M (長さ30cm) 2本
溶媒	: 1, 2, 4-トリクロロベンゼン
温度	: 140℃
検出器	: RI検出器 (Waters 150c)
サンプル濃度	: 0.2% (w/v)
注入量	: 240マイクロリットル
流速	: 1.0ミリリットル/分

【0018】また、25℃キシレンに対する可溶成分のエチレン単位含有量(z)及び不溶成分のエチレン単位含有量(y)は、下記の方法により求めた値である。すなわち、試料の ^{13}C -NMRを測定し、そのスペクトルにおける35~21ppm〔テトラメチルシラン(TMS)化学シフト基準〕領域の7本のピーク強度から、まずエチレン(E)、プロピレン(P)のtriad連鎖分率(モル%)を次式により計算する。

$$f_{EE} = [K(T\delta\delta) / T] \times 100$$

*法で求めたエチレン単位含有量(z)が20~30重量%の範囲にあること、及び(ロ)135℃デカリン中での極限粘度 $[\eta]$ が2.00デシリットル/g以上であることが必要である。上記エチレン単位含有量(z)が20重量%未満では剛性が不十分であり、また30重量%を超えると伸びが低下する。耐衝撃性及び伸びなどの面から、このエチレン単位含有量(z)は22~30重量%の範囲が好ましい。また135℃デカリン中での極限粘度 $[\eta]$ が2.00デシリットル/g未満では耐衝撃性が不十分である。耐衝撃性などの面から、この極限粘度 $[\eta]$ は2.4デシリットル/g以上が好ましく、特に2.6デシリットル/g以上が好ましい。

【0016】さらに、25℃キシレンに対する不溶成分が、(ハ) ^{13}C -NMR法で求めたエチレン単位含有量(y:重量%)が、式[I]

※成分の含有量は次のようにして求めた値である。すなわち、GPC法にて、以下に示す方法で分子量分布を測定し、得られた分子量分布曲線の面積を100としたとき、分子量 10^6 以上の成分の面積の割合を、分子量 10^6 以上の成分の含有量とした。例えば、図1の分子量分布曲線において、斜線部分は分子量 10^6 以上の成分を示し、Mは分子量を示す。

【0017】〈GPC測定〉試料20mgを1, 2, 4-トリクロロベンゼン10ミリリットルに、150℃で完全に溶解したものを試料溶液とした。検量線は単分散ポリスチレン(分子量500万~500の範囲)を用い、Universal calibration法により作成した。なお、粘度式の定数は下記の値を用いた。

$$K_{pp} = 1.21 \times 10^{-4}, \quad \alpha_{pp} = 0.707$$

$$K_{pp} = 1.34 \times 10^{-4}, \quad \alpha_{pp} = 0.750$$

$$f_{EE} = [K(T\beta\delta) / T] \times 100$$

$$f_{EE} = [K(S\gamma\delta) / 4T + K(S\delta\delta) / 2T] \times 100$$

$$f_{PP} = [K(T\beta\beta) / T] \times 100$$

$$f_{PE} = [K(S\beta\delta) / T] \times 100$$

$$f_{PE} = [K(S\beta\beta) / T] \times 100$$

$$\text{ただし、} T = K(T\delta\delta) + K(T\beta\delta) + K(S\gamma\delta) / 4 + K(S\delta\delta) / 2 + K(T\beta\beta) + K(S\beta\beta) + K(S\beta\delta)$$

ここで例えば f_{EPE} は EPE triad 連鎖分率 (モル%) を、 $K(T\delta\delta)$ は $T\delta\delta$ 炭素に帰属されるピークの積分強度を示す。

【0019】次に、エチレン単位含有量 (重量%) を上記 triad 連鎖分率を用いて次式により計算する。

$$\begin{aligned} \text{エチレン単位含有量 (重量\%)} = & 28 \{ 3f_{EES} + 2(f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PEP} \} \times 100 / \{ 2 \\ & 8 \{ 3f_{EES} + 2(f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PEP} \} + 42 \{ 3f_{PPP} + 2(f_{PPE} + f_{PEP}) + f_{EPE} + f_{PEE} \} \} \end{aligned}$$

さらに、上記MIが40g/10分未満では流動性が不十分で加工性が悪く、一方130g/10分を超えると剛性、引張り破断伸びおよび耐衝撃性のバランスが低下する。流動性、剛性及び耐衝撃性のバランスなどの面から、このMIは50~110g/10分の範囲が好ましく、特に50~90g/10分の範囲が好適である。なお、このMIは、JIS K-7210に準拠し、温度230℃、荷重2.16kgの条件で測定した値である。また、 ^{13}C -NMR法で求めた立体規則性指標が98.5%未満では剛性が不十分である。

【0020】なお、上記立体規則性指標は下記の方法により求めた値である。すなわち、25℃キシレンに対する不溶成分の ^{13}C -NMRスペクトルにおいて、メチル炭素のシグナルは、立体規則性の影響により低磁場から高磁場にわたり、mmmm, mmmr, rmmr, mmrr, mmrm+rrmr, rrmr, rrrr, mrrr, mrrmの9本のピークに分裂して観測される。この9本のうち、ピーク強度の強いmmmm, mmmr, mmrr, mmrm+rrmr, rrrr, mrrmの6本のピークに着目し、該不溶成分の立体規則性指標を次式により算出する。

$$\text{【0021】立体規則性指標 (\%)} = L_{\text{mmmm}} \times 100 / (L_{\text{mmmm}} + L_{\text{mmmr}} + L_{\text{mmrr}} + L_{\text{mmrm+rrmr}} + L_{\text{rrrr}} + L_{\text{mrrm}})$$

ここで、 L_{mmmm} , L_{mmmr} , L_{mmrr} , $L_{\text{mmrm+rrmr}}$, L_{rrrr} 及び L_{mrrm} は、それぞれ ^{13}C -NMRスペクトルにおけるmmmm, mmmr, mmrr, mmrm+rrmr, rrrr及びmrrmのピークのベースラインからの高さである。ただし、mmmmのピークは、化学シフトとピーク高さの異なる複数の離散点から構成されており、またmmmrのピークはmmmmの主ピークのテールリング上に乗っているため、これらのピークのベースラインからの高さは、常法に従って補正を行う。

【0022】なお、25℃キシレンに対する可溶成分及び不溶成分は、次のようにして取得した。すなわち、まず(1)試料を 5 ± 0.05 g精秤して1000ミリリットルナス型フラスコに入れ、さらにBHT(酸化防止剤) 1 ± 0.05 gを添加したのち、回転子及びパラキシレン 700 ± 10 ミリリットルを投入する。次いで

(2) ナス型フラスコに冷却器を取り付け、回転子を作

動させながら、 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ のオイルバスでフラスコを 120 ± 30 分間加熱して、試料をパラキシレンに溶解させる。

【0023】次に、(3)1000ミリリットルビーカーにフラスコの内容物を注いだのち、ビーカー内の溶液をスターラーで攪拌しながら、室温(25℃)になるまで放冷(8時間以上)後、析出物を金網でろ取する。

(4)ろ液は、さらにろ紙にてろ過したのち、このろ液を3000ミリリットルビーカーに収容されたメタノール 2000 ± 100 ミリリットル中に注ぎ、この液を室温(25℃)にてスターラーで攪拌しながら、2時間以上放置する。次いで(5)析出物を金網でろ取したのち、5時間以上風乾後、真空乾燥機にて $100 \pm 5^\circ\text{C}$ で $240 \sim 270$ 分間乾燥して、25℃キシレン可溶成分を回収する。

【0024】一方、(6)上記(3)において金網でろ取した析出物を、再度上記(1)及び(2)の方法に準じてパラキシレンに溶解したのち、3000ミリリットルビーカーに収容されたメタノール 2000 ± 100 ミリリットル中に素早く熱いまま移し、2時間以上スターラーで攪拌後、一晚室温(25℃)にて放置する。次いで(7)析出物を金網でろ取したのち、5時間以上風乾後、真空乾燥機にて $100 \pm 5^\circ\text{C}$ で $240 \sim 270$ 分間乾燥して、25℃キシレン不溶成分を回収する。

【0025】25℃キシレンに対する可溶成分の含有量(x)は、試料重量をAg、前記(5)で回収した可溶成分の重量をCgとすれば、

$$x (\text{重量\%}) = 100 \times C / A$$

で表され、また不溶成分の含有量は $(100 - x)$ 重量%で表される。

【0026】この本発明のポリプロピレン系樹脂の製造方法については、前記条件を満たすポリプロピレン系樹脂が得られる方法であればよく、特に制限されず、様々な方法を用いることができる。例えば、アイソタクチックポリプロピレンを与える重合触媒を用い、各成分が所定の割合になるように段階的に、好ましくは2段で、重合条件を調整することにより、プロピレンの重合を行い、ポリプロピレン混合物を得たのち、このポリプロピレン混合物にプロピレン/エチレン共重合体を混合する方法、上記のようにプロピレンを段階的に重合させてポリプロピレン混合物を得たのち、この混合物の存在下でさらにプロピレンとエチレンを共重合させる方法などを用いることができる。ここで、段階的に重合条件を変える方法としては、回分式で行ってもよく、連続式で行ってもよい。また、分子量の高い成分を初めに重合したのち、分子量の低い成分を重合し、ポリプロピレンの各成分が所定の割合になるように調整してもよく、初めに分子量の低い成分を重合したのち、分子量の高い成分を重合し、ポリプロピレンの各成分が所定の割合になるように調整してもよい。

【0027】重合形式については特に制限はなく、スラリー重合、気相重合、塊状重合、懸濁重合、溶液重合のいずれの方法も用いることができる。重合条件については、各段階共、重合温度は、通常0～100℃、好ましくは30～90℃の範囲で選ばれ、また重合圧力は、通常常圧～45 kg/cm² G、好ましくは1～40 kg/cm² Gの範囲で選ばれる。また、いずれの段階においても、重合体の分子量調節は、公知の手段、例えば重合器中の水素濃度を調節することにより行うことができる。

【0028】本発明のポリプロピレン系樹脂の製造において用いられるアイソタクチックポリプロピレンを与える重合触媒としては、様々なものがあるが、例えば

(W) (a) マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体からなる固体触媒成分、及び必要に応じて用いられる (b) 結晶性ポリオレフィンから構成される固体成分と、(X) 有機アルミニウム化合物と、通常用いられる (Y) 電子供与性化合物とからなる重合触媒を好ましく挙げることができる。

【0029】前記 (W) 固体成分は、(a) 成分のマグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体からなる固体触媒成分と、必要に応じて用いられる (b) 成分の結晶性ポリオレフィンとから構成されている。該

(a) 成分の固体触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体を必須成分とするものであって、マグネシウム化合物とチタン化合物と電子供与体とを接触させることによって調製することができる。なおこの場合、ハロゲン原子は、ハロゲン化物としてマグネシウム化合物及び／又はチタン化合物などに含まれる。

【0030】該マグネシウム化合物としては、例えば、マグネシウムジクロリドなどのマグネシウムジハライド、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、マグネシウムのカルボン酸塩、ジエトキシマグネシウムなどのジアルコキシマグネシウム、ジアリーロキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、アリーロキシマグネシウムハライド、エチルブチルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライドあるいは有機マグネシウム化合物と電子供与体、ハロシラン、アルコキシシラン、シラノール及びアルミニウム化合物等などの反応物などを挙げることができるが、これらの中でマグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、ジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライドが好適である。またこれらのマグネシウム化合物は一種だけで用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0031】また、マグネシウム化合物として、金属マグネシウムとハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物とアルコールとの反応生成物を用いることもできる。この際用いられる金属マグネシウムは特に制限はなく、任意

の粒径の金属マグネシウム、例えば、顆粒状、リボン状、粉末状などのものを用いることができる。また、金属マグネシウムの表面状態も特に制限はないが、表面に酸化マグネシウムなどの被膜が生成されていないものが好ましい。

【0032】さらに、アルコールとしては任意のものを用いることができるが、炭素数1～6の低級アルコールを用いることが好ましく、特に、エタノールは触媒性能の発現を著しく向上させる固体触媒成分を与えるので好適である。アルコールの純度及び含水量も限られないが、含水量の多いアルコールを用いると金属マグネシウム表面に水酸化マグネシウムが形成されるので、含水量が1重量%以下、特に2000 ppm以下のアルコールを用いることが好ましく、水分は少なければ少ないほど有利である。

【0033】ハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物の種類に制限はなく、ハロゲン含有化合物としては、ハロゲン原子をその分子中に含む化合物であればいずれのものでも使用できる。この場合、ハロゲン原子の種類については特に制限されないが、塩素、臭素又はヨウ素、特にヨウ素が好適に使用される。ハロゲン含有化合物の中ではハロゲン含有金属化合物が特に好ましい。これらの状態、形状、粒度などは特に限定されず、任意のものでよく、例えば、アルコール系溶媒（例えば、エタノール）中の溶液の形で用いることができる。

【0034】アルコールの使用量は、金属マグネシウム1モルに対して2～100モル、好ましくは5～50モルの範囲で選ばれる。アルコール量が多すぎると、モルフロジーの良好なマグネシウム化合物が得られにくい傾向がみられ、少ない場合は、金属マグネシウムとの反応が円滑に行われなくなるおそれがある。

【0035】ハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物は通常、金属マグネシウム1グラム原子に対して、ハロゲン原子として0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、さらに好ましくは0.001グラム原子以上の割合で用いられる。0.0001グラム原子未満では、得られたマグネシウム化合物を粉碎することなく用いた場合、チタン担持量、触媒活性、生成ポリマーの立体規則性、生成ポリマーのモルフロジーなどが低下し、粉碎処理が不可欠なものとなり好ましくない。また、ハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物の使用量を適宜選択することにより、得られるマグネシウム化合物の粒径を任意にコントロールすることが可能である。

【0036】金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物との反応それ自体は、公知の方法を用いて行うことができる。例えば、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物とを、還流下で、水素ガスの発生が認められなくなるまで、通常約20～30時間反応させて所望のマ

グネシウム化合物を得る方法である。具体的には、例えばハロゲンとしてヨウ素を用いる場合には、アルコール中に金属マグネシウム及び固体状のヨウ素を投入したのち、加熱し還流する方法、アルコール中に金属マグネシウム及びヨウ素のアルコール溶液を滴下投入後加熱し還流する方法、金属マグネシウムを含むアルコール溶液を加熱しつつヨウ素のアルコール溶液を滴下する方法などが挙げられる。いずれの方法も、例えば窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下で、場合により不活性有機溶媒（例えば、*n*-ヘキサンなどの飽和炭化水素）を用いて行うことが好ましい。金属マグネシウム、アルコール、ハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物の投入については、最初からそれぞれ全量を反応槽に投入しておく必要はなく、分割して投入してもよい。

【0037】このようにして得たマグネシウム化合物を、次の固体触媒成分の調製に用いる場合、乾燥させたものを用いてもよく、またる別後へブタンなどの不活性溶媒で洗浄したものを用いてもよい。いずれの場合においても、得られたマグネシウム化合物は、粉碎あるいは粒度分布を揃えるための分級操作をすることなく次工程に用いることができる。

【0038】また、該チタン化合物としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシロキシチタン、テトラフェノキシチタンなどのテトラアルコキシチタン、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなどのテトラハロゲン化チタン、メトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリクロリド、プロポキシチタニウムトリクロリド、*n*-ブトキシチタニウムトリクロリド、エトキシチタニウムトリプロミドなどのトリハロゲン化モノアルコキシチタン、ジメトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジクロリド、ジプロポキシチタニウムジクロリド、ジ-*n*-ブトキシチタニウムジクロリド、ジエトキシチタニウムジプロミドなどのジハロゲン化ジアルコキシチタン、トリメトキシチタニウムクロリド、トリエトキシチタニウムクロリド、トリプロポキシチタニウムクロリド、トリ-*n*-ブトキシチタニウムクロリドなどのモノハロゲン化トリアルコキシチタンなどが挙げられるが、これらの中で高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好適である。またこれらのチタン化合物は一種だけで用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0039】そして、電子供与体としては、後で(Y)成分の電子供与性化合物として例示するものを用いることができる。該(a)固体触媒成分の調製は、公知の方法(特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭56-18606号公報、特開昭56-16620

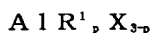
5号公報、特開昭57-63309号公報、特開昭57-190004号公報、特開昭57-300407号公報、特開昭58-47003号公報)で行うことができる。

【0040】このようにして調製された(a)固体触媒成分の組成は通常、マグネシウム/チタン原子比が2~100、ハロゲン/チタン原子比が5~100、電子供与体/チタンモル比が0.1~10の範囲にある。また、

- (W) 固体成分の調製において必要に応じて用いられる
 (b) 成分の結晶性ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~10の α -オレフィンから得られる結晶性ポリオレフィンが挙げられる。この結晶性ポリオレフィンは、(1)前記(a)固体触媒成分と有機アルミニウム化合物と必要に応じて用いられる電子供与性化合物とを組み合わせたものの存在下に、プロピレンを予備重合させる方法(予備重合法)、(2)粒径の揃った結晶性ポリエチレンやポリプロピレンなどの結晶性パウダーに、前記(a)固体触媒成分と必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物と電子供与性化合物(融点100℃以上)とを分散させる方法(分散法)、(3)上記(1)の方法と(2)の方法とを組み合わせる方法などを用いることにより得ることができる。

【0041】前記(1)の予備重合法においては、アルミニウム/チタン原子比は通常0.1~100、好ましくは0.5~5の範囲で選ばれ、また電子供与化合物/チタンのモル比は0~50、好ましくは0.1~2の範囲で選ばれる。予備重合の温度は、0℃~90℃、好ましくは5℃~60℃の範囲になる様に調整する。(W)固体成分における、(a)固体触媒成分と(b)結晶性ポリオレフィンとの割合については、(a)成分に対する(b)成分の重量比が通常、0.03~200、好ましくは0.10~50の範囲になるように選ばれる。

【0042】次に、(X)成分として用いられ有機アルミニウム化合物としては、一般式



〔式中、 R^1 は炭素数2~20のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基、Xはハロゲン原子、pは1~3の数を示す。〕で表される化合物を挙げることができる。例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリドなどのジアルキルアルミニウムモノハライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライドなどを好適に使用することができる。これらのアルミニウム化合物は一種だけで用いてもよく、二種

以上を組み合わせて用いてもよい。

【0043】さらに、該触媒には、通常（Y）成分として電子供与性化合物が用いられる。この電子供与性化合物は、酸素、窒素、リン、イオウ、ケイ素などを含有する化合物であり、基本的にはプロピレンの重合において、規則性の向上性能を有するものが考えられる。このような電子供与性化合物としては、例えば、有機ケイ素化合物、エステル類、チオエステル類、アミン類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、エーテル類、チオエーテル類、酸無水物、酸ハライド類、酸アミド類、アルデヒド類、有機酸類、アゾ化合物などを挙げることができる。

【0044】例えば、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、*t*-ブチル-*n*-プロピルジメトキシシラン、ジベンジルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシランなどの有機ケイ素化合物、モノメチルフタレート、モノエチルフタレート、モノプロピルフタレート、モノブチルフタレート、モノイソブチルフタレート、モノアミルフタレート、モノイソアミルフタレート、モノメチルテレフタレート、モノエチルテレフタレート、モノプロピルテレフタレート、モノブチルテレフタレート、モノイソブチルテレフタレート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジプロピルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、メチルエチルフタレート、メチルイソブチルフタレート、メチルプロピルフタレート、エチルブチルフタレート、エチルイソブチルフタレート、エチルプロピルフタレート、プロピルイソブチルフタレート、ジメチルテレフタレート、ジエチルテレフタレート、ジプロピルテレフタレート、ジイソブチルテレフタレート、メチルエチルテレフタレート、メチルイソブチルテレフタレート、メチルプロピルテレフタレート、エチルブチルテレフタレート、エチルイソブチルテレフタレート、エチルプロピルテレフタレート、プロピルイソブチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、ジエチルイソフタレート、ジプロピルイソフタレート、ジイソブチルイソフタレート、メチルエチルイソフタレート、メチルイソブチルイソフタレート、メチルプロピルイソフタレート、エチルブチルイソフタレート、エチルイソブチルイソフタレート、エチルプロピルイソフタレート、プロピルイソブチルイソフタレートなどの芳香族ジカルボン酸エステル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シ

クロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、ピバリン酸エチル、マレイン酸ジメチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、*p*-ブトキシ安息香酸エチル、*o*-クロル安息香酸エチル、ナフトエ酸エチルなどのモノエステル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどのエステル類、安息香酸、*p*-オキシ安息香酸などの有機酸類、無水コハク酸、無水安息香酸、無水*p*-トルイル酸などの酸無水物、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどのケトン類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、トルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ナフチルアルデヒドなどのアルデヒド類、アセチルクロリド、アセチルプロミド、プロピオンクロリド、ブチルクロリド、イソブチルクロリド、2-メチルプロピオンクロリド、バレリルクロリド、イソバレリルクロリド、ヘキサノイルクロリド、メチルヘキサノイルクロリド、2-エチルヘキサノイルクロリド、オクタノイルクロリド、デカノイルクロリド、ウンデカノイルクロリド、ヘキサデカノイルクロリド、オクタデカノイルクロリド、ベンジルカルボニルクロリド、シクロヘキサンカルボニルクロリド、マロニルジクロリド、スクシニルジクロリド、ペンタンジオレイルジクロリド、ヘキサジオレイルジクロリド、シクロヘキサジカルボニルジクロリド、ベンゾイルクロリド、ベンゾイルプロミド、メチルベンゾイルクロリド、フタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボニルトリクロリドなどの酸ハロゲン化物類、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、イソプロピルメチルエーテル、イソプロピルエチルエーテル、*t*-ブチルエチルエーテル、*t*-ブチル-*n*-プロピルエーテル、*t*-ブチル-*n*-ブチルエーテル、*t*-アミルメチルエーテル、*t*-アミルエチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、エチレングリコールブチルエーテルなどのエーテル類、酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、トリブチルアミン、*N*、*N'*-ジメチルピペラジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピロリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、2, 2'-アゾビス（2-メチ

ルプロパン), 2, 2'-アゾビス(2-エチルプロパン), 2, 2'-アゾビス(2-メチルペンタン)などのアゾ結合に立体障害置換基が結合してなるアゾ化合物などが挙げられる。

【0045】これらの中で有機ケイ素化合物、エステル類、ケトン類、エーテル類、チオエーテル類、酸無水物、酸ハライド類が好ましく、特に、ジフェニルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、*t*-ブチル-*n*-プロピルジメトキシシランなどの有機ケイ素化合物、ジ-*n*-ブチルフタレート、ジイソブチルフタレートなどの芳香族ジカルボン酸ジエステル、安息香酸、*p*-メトキシ安息香酸、*p*-エトキシ安息香酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸のアルキルエステルなどが好適である。これらの電子供与性化合物は一種だけで用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0046】触媒系の各成分のプロピレン重合時の使用量については、(W) 固体成分はその中に含有されるチタン原子に換算して、スラリー重合の場合には、反応媒体1リットル当たり、通常0.0005~1ミリモルの範囲になるような量が用いられる。また、(X) 有機アルミニウム化合物は、アルミニウム/チタン原子の比が、通常1~3000、好ましくは40~800になるような量が用いられ、この量が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分になるおそれがある。

【0047】次に、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物について説明する。本発明のポリプロピレン系樹脂組成物Iは、(A) 前記本発明のポリプロピレン系樹脂45~90重量%、(B) エチレン及び/又は炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする共重合体5~50重量%及び(C) タルク0~25重量%を含有するものである。

【0048】上記(B) 成分のエチレン及び/又は炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする共重合体としては、例えばエチレン-炭素数3以上の α -オレフィン共重合体(具体的にはエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-オクテン共重合体など)、スチレン-ジエン共重合体を水素化したもの(具体的にはスチレン-ブタジエン共重合体を水素化したもの、スチレン-イソブレン共重合体を水素化したもの、ジエン(共) 重合体を水素化したもの(具体的には1, 2-ブタジエン-1, 4-ブタジエン共重合体を水素化したもの、ブタジエン-イソブレン共重合体を水素化したもの等)が挙げられるが、これらの中でスチレン単位を10~35重量%の割合で含有するもの及びエチレン-ブテン-1共重合体が好ましい。エチレン-ブテン-1共重合体としては、特に後述のポリプロピレン系樹脂組成物IIにおいて、(B') 成分として用いられるような性状を有するものが、得られるポリプロピレン系樹脂組成物の性能の点から好適である。この(B) 成

分の共重合体は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、(C) 成分として用いられるタルクの粒径については特に制限はないが、耐衝撃性の面から0.5~3 μ mの範囲が有利である。また、このタルクはシランカップリング剤などにより表面処理されたものでもよい。

【0049】(A) 成分のポリプロピレン系樹脂の含有量が上記範囲を逸脱すると、加工性、剛性、引張り破断伸び、耐衝撃性、外観などがバランスした樹脂組成物を得ることが困難となる。これらのバランスの面から、この(A) 成分の含有量は、好ましくは50~80重量%、より好ましくは55~75重量%、特に好ましくは58~70重量%の範囲である。また、(B) 成分の共重合体の含有量が5重量%未満では耐衝撃性、引張り破断伸びの向上効果が十分に発揮されず、50重量%を超えると剛性、流動性が低下する。耐衝撃性及び剛性などの面から、この(B) 成分の含有量は、好ましくは20~40重量%、より好ましくは10~20重量%、特に好ましくは13~19重量%の範囲である。(C) 成分のタルクは含有しなくてもよいが、剛性を向上させるために含有させるのが望ましい。しかし、その含有量が25重量%を超えると耐衝撃性及び成形性が低下する。剛性、耐衝撃性、引張り破断伸び及び成形性などの面から、この(C) 成分の含有量は、好ましくは5~25重量%、より好ましくは15~25重量%、特に好ましくは17~23重量%の範囲である。

【0050】一方、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物IIは、(A') ポリプロピレン系樹脂45~90重量%、(B') 下記の特定の性状を有するエチレン-ブテン-1共重合体5~50重量%及び(C) タルク0~25重量%を含有するものである。上記(A') 成分のポリプロピレン系樹脂としては、結晶性のポリプロピレン系樹脂が好ましく、特にアイソタクチック構造を有するプロピレン単独重合体からなるホモ部とエチレン-プロピレンランダム共重合体からなる共重合部を有するメルトインデックス(MI)が30~100g/10分のブロック共重合体であって、共重合部の含有量が3~20重量%で、かつ共重合部中のエチレン単位含有量が20~35重量%であるものが好適である。ここで、共重合部の含有量は、前記した25℃キシレンに対する可溶成分の含有量(x)の測定方法と同様の方法により求めた、25℃キシレンに対する可溶成分として求めることができる。また、該共重合部中のエチレン単位含有量は、前記した25℃キシレンに対する可溶成分のエチレン単位含有量(z)の測定方法と同様の方法により求めることができる。

【0051】上記ブロック共重合体において、共重合部の含有量が3重量%未満では耐衝撃性が不十分であるおそれがあり、また20重量%を超えると(B') 成分を配合する効果が十分に発揮されにくい。共重合部のエチ

レン単位含有量が20重量%未満では耐衝撃性が不充分であるおそれがあり、また35重量%を超えると伸び性が低下する傾向がみられる。さらに、MIが30g/10分未満では成形性に劣り、100g/10分を超えると混練加工性が低下し、好ましくない。成形性及び混練加工性などの点から、このMIは、特に40~70g/10分の範囲が好ましい。なお、このMIは、JIS K-7210に準拠し、温度230℃、荷重2.16kgの条件で測定した値である。このポリプロピレン系樹脂の製造方法としては特に制限はなく、従来公知の方法の中から任意の方法を選択して用いることができる。

【0052】上記(B')成分のエチレン-ブテン-1共重合体としては、ブテン-1単位含有量が10~25モル%、メルトインデックスが0.5~10g/10分、融解ピーク温度が20~50℃、結晶化発熱量が20~50J/g及び結晶化発熱量(J/g)/ブテン-1単位含有量(モル%)が1.4以上であるものが用いられる。ここで、ブテン-1単位含有量は、ジャーナル・オブ・アプライドポリマー・サイエンス誌、第42巻、399~408ページ(1991年)に記載された¹³C-NMR法によるブテン-1単位含有量の測定方法に準拠した方法により求めた。また、融解ピーク温度及び結晶化発熱量は示差走査熱量計(DSC)を用い、以下の方法により測定した。即ち、DSC装置内に試料を入れ、50℃より230℃まで加熱し、230℃で3分間保持した後、10℃/分の割合で、-50℃まで降温した。この降温の際に現れる発熱を結晶化発熱量として求めた。試料は-50℃まで降温した後、-50℃で5分間保持し、その後10℃/分の割合で昇温した。この昇温の際に生じるピークより融解ピーク温度を求めた。ブテン-1単位含有量が10モル%未満では低温耐衝撃性の改良効果が十分に発揮されず、また、25モル%を超えると組成物製造時の取り扱い性が悪くなる。低温耐衝撃性の改良効果及び取り扱い性などを考慮すると、このブテン-1単位の好ましい含有量は15~20モル%の範囲であり、特に16~19モル%の範囲が好適である。また、MIが0.5g/10分未満では(A')成分のポリプロピレン系樹脂との混練が困難となり、10g/10分を超えると耐衝撃性の改良効果が十分に発揮されない。混練性及び耐衝撃性の改良効果などを考慮すると、好ましいMIは、1~5g/10分の範囲であり、特に2~3g/10分の範囲が好適である。このMIは、JIS K-7210に準拠し、温度230℃、荷重2.16kgの条件で測定した値である。

【0053】さらに、融解ピーク温度(示差走査熱量計による測定)が20℃未満では弾性率が不充分となり、50℃を超えると耐衝撃性の改良効果が十分に発揮されない。弾性率及び耐衝撃性の改良効果などを考慮すると、この融解ピーク温度は25~45℃の範囲が好ましく、特に30~40℃の範囲が好ましい。また、結晶化

発熱量が20J/g未満では弾性率が不充分となり、50J/gを超えると耐衝撃性の改良効果が十分に発揮されない。弾性率及び耐衝撃性の改良効果などを考慮すると、この結晶化発熱量は25~45J/gの範囲が好ましく、特に30~40J/gの範囲が好ましい。次に、結晶化発熱量(J/g)/ブテン-1単位含有量(モル%)が1.4未満では剛性が低下する。剛性の面から、この結晶化発熱量/ブテン-1単位含有量は1.6以上が好ましく、特に1.8以上が好ましい。なお、上記結晶化発熱量は示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した値である。

【0054】この(B')成分のエチレン-ブテン-1共重合体の製造方法としては、上記性状を有するものが得られる方法であればよく、特に制限されず、例えばチーグラ型触媒やメタロセン触媒を用い、溶液法や気相流動床法などのプロセスを適用して製造することができる。(C)成分のタルクについては、前記ポリプロピレン系樹脂組成物Iにおいて説明したとおりである。また、(A')成分のポリプロピレン系樹脂の含有量が45重量%未満では剛性が不充分となって、自動車部品用途には適さなくなり、90重量%を超えると耐衝撃性が低下する。剛性及び耐衝撃性のバランスなどの面から、この(A')成分の好ましい含有量は50~80重量%の範囲であり、特に55~70重量%の範囲が好適である。

【0055】(B')成分のエチレン-ブテン-1共重合体の含有量が5重量%未満では耐衝撃性の改良効果が十分に発揮されず、50重量%を超えると剛性が低下し、自動車部品用途には適さなくなる。耐衝撃性及び剛性のバランスなどの面から、この(B')成分の好ましい含有量は20~40重量%の範囲であり、特に25~35重量%の範囲が好適である。一方、(C)成分のタルクは含有しなくてもよいが、剛性を向上させるために含有させるのが望ましい。しかし、その含有量が25重量%を超えると耐衝撃性及び成形性が低下する。剛性、耐衝撃性及び成形性などの面から、この(C)成分の好ましい含有量は3~15重量%の範囲であり、特に5~10重量%の範囲が好適である。

【0056】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物I及びIIにおいては、本発明の効果が損なわれない範囲で、所望により、強化材、充填剤、顔料、核剤、耐候剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、分散剤などの公知の添加剤を配合することができる。本発明のポリプロピレン系樹脂組成物I、IIの調製方法については特に制限はなく、例えば前記(A)成分、(B)成分、

(C)成分又は(A')成分、(B')成分、(C)成分及び必要に応じて用いられる添加成分を、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダ、ロールなどを用いて熔融混練する方法等を採用できる。

【0057】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、ポリプロピレン系樹脂の物性は、明細書本文中に記載した方法に従って求めた。

【0058】実施例1

(1) マグネシウム化合物の調製

内容積約6リットルの攪拌機付のガラス製反応器を窒素ガスで十分に置換し、これにエタノール〔和光純薬

(株)製、試薬特級〕約2430g、ヨウ素〔和光純薬(株)製、試薬特級〕16g及び平均粒径350 μ mの類粒状金属マグネシウム160gを仕込み、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで、加熱下で反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状生成物を含む反応液を減圧下で乾燥させることにより、マグネシウム化合物(固体生成物)を得た。

【0059】(2) 固体触媒成分の調製

窒素ガスで十分に置換した内容積500ミリリットルのガラス製三口フラスコに、上記(1)で得られたマグネシウム化合物16g、精製ヘプタン80ミリリットル、四塩化ケイ素2.4ミリリットル及びフタル酸ジエチル2.3ミリリットルを仕込んだ。系内を90℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン77ミリリットルを投入し、110℃で2時間反応させたのち、上澄みを除去し、精製n-ヘプタンで充分洗浄した。その後四塩化チタン122ミリリットルを加え、110℃で2時間反応させ、次いで精製ヘプタンで充分に洗浄し、固体触媒成分を得た。

【0060】(3) 予備重合

5リットルのガラス製攪拌機及び温度計付き三口フラスコを用いて、モレキュラーシーブス(4A)及び窒素パブリッシングにより、脱水されたヘプタンを、窒素気流下で4リットル投入した後、常温(25℃)にて、まず、トリエチルアルミニウム(TEA)26.8ミリモル、次に、ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPDMS)2.5ミリモル、更に、固体触媒成分をTi原子に換算して5.3ミリモル(固体触媒成分として3.8g)を攪拌しながら添加した。次に、攪拌しながら、常温にてプロピレンを連続投入し、固体触媒重量当り、0.3倍量のポリプロピレンが生成する様に実施した。これを予備重合触媒とした。

【0061】(4) プロピレン単独重合

よく窒素置換し、乾燥した10リットルの耐圧オートクレーブに、モレキュラーシーブでよく脱水されたn-ヘプタン6リットルを窒素気流中で仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム(TEA)7.5ミリモル及びジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPDMS)0.5ミリモルを加えたのち、80℃にて窒素をプロピレンで置換後、水素を3.2kg/cm²精密ゲージにて導入し、さらにプロピレンを8.0kg/cm²Gになるまで攪拌しながら導入した。

【0062】次に、上記(3)で得られた予備重合触媒を、Ti原子換算で0.05ミリモル仕込んだのち、8.0kg/cm²Gになるようにプロピレンを連続的に導入するとともに、重合温度を80℃に保持した。2時間重合反応を行ったのち、大気圧まで脱圧した。次いで、オートクレーブ内を、プロピレンで置換したのち、水素を0.2kg/cm²導入し、さらにプロピレンを連続的に導入して、80℃に保持しながらプロピレン分圧5.5kg/cm²まで昇圧し、40分間重合を行った。その後、大気圧まで脱圧した。また、この単独重合における一段目と二段目の反応重量比を積算流量計の値を用いて概算した。

【0063】(5) プロピレン-エチレン共重合
引続きオートクレーブ内をプロピレンで置換し、水素を0.3kg/cm²導入したのち、エチレンとプロピレンを流量及び流量比を1.6/1.0(NLM/NLM)で連続的に導入し、57℃で40分間重合を行った(なお、ここでNLMは、normal liters per minuteを示す)。その後、大気圧まで脱圧し、n-ヘプタンを含む重合パウダーをステンレス製の400メッシュの金網を用いて、57℃で分離したのち、さらに57℃のヘプタン4リットルを用いて、30分間、攪拌、洗浄後、ステンレス製の400メッシュの金網を用いて重合パウダーを分離し、乾燥させて、最後の重合体を得た。重合条件を第1表に、得られたポリプロピレン系樹脂の物性を第2表に示す。

【0064】(6) ポリプロピレン系樹脂組成物の調製
上記(5)で得られたポリプロピレン系樹脂パウダー100重量部に対して、酸化防止剤としてイルガノックス1010(商品名)を0.15重量部とP-EPQ(商品名)を0.075重量部及び造粒剤としてNA-11(商品名)を0.2重量部の割合でよく混合したのち、二軸押出機(日本製鋼所製、TEX35)にて熔融混練し、造粒した。次に、この粒状ポリプロピレン系樹脂と第3表に示す種類のエラストマーとタルクとを、第3表に示す割合で混合したのち、二軸押出機で熔融混練後、造粒した。次いで、このポリプロピレン系樹脂組成物の造粒物を射出成形機にて所定の試験片を作成した。この試験片について、曲げ弾性率、アイゾッド衝撃強度、引張り破断伸び及びMIをASTMに定める試験方法に従って測定した。結果を第3表に示す。

【0065】実施例2~10及び比較例1~10

第1表に示す重合条件により、実施例1と同様にしてポリプロピレン系樹脂を製造した。その物性を第2表に示す。次に、第3表に示す配合組成で、実施例1と同様にして、ポリプロピレン系樹脂組成物を調製したのち、射出成形して試験片を作成し、物性を測定した。結果を第3表に示す。なお、比較例5, 9については、本重合時に使用する有機ケイ素化合物の種類を変更した以外は、同様な重合手順により実施した。

【0066】

【表1】

第 1 表-1

			実 施 例				
			1	2	3	4	5
単 独 重 合	Ti (ミリモル)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	TEA (ミリモル)		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	有機ケイ素 化合物	種 類	DCPDMS	DCPDMS	DCPDMS	DCPDMS	DCPDMS
		Si (ミリモル)	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5
	一 段 目	重合温度 (°C)	80	80	80	80	80
		加圧分圧 (kg/cm ²)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		水素分圧 (kg/cm ²)	3.2	3.8	3.2	3.2	3.2
		重合時間 (分)	120	120	120	120	120
	二 段 目	重合温度 (°C)	80	80	80	80	80
		加圧分圧 (kg/cm ²)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		水素分圧 (kg/cm ²)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		重合時間 (分)	40	50	40	40	40
	二段目/一, 二段目*		11.2	14.7	11.2	11.2	11.2
共 重 合	水素分圧 (kg/cm ²)		0.30	0.35	0.34	0.33	0.35
	重合時間 (分)		40	40	40	40	40
	エチレン/プロピレン 流量比 (NLM/NLM)		1.6/ 1.0	1.6/ 1.0	1.4/ 1.0	1.7/ 1.0	1.6/ 1.0
	重合温度 (°C)		57	57	57	57	57

DCPDMS : ジシクロペンチルジメトキシシラン

*二段目反応量 / (一段目反応量 + 二段目反応量) × 100

【0067】

【表2】

第 1 表-2

			実 施 例				
			6	7	8	9	10
単 独 重 合	Ti (ミリモル)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	TEA (ミリモル)		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	有機ケイ素 化合物	種 類	DCPDMS	DCPDMS	DCPDMS	DCPDMS	DCPDMS
		Si (ミリモル)	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5
	一 段 目	重合温度 (°C)	80	80	80	80	80
		加圧圧 分圧 (kg/cm ²)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		水素分圧 (kg/cm ²)	3.2	3.2	3.2	3.2	3.6
		重合時間 (分)	120	120	120	120	120
	二 段 目	重合温度 (°C)	80	80	80	80	80
		加圧圧 分圧 (kg/cm ²)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		水素分圧 (kg/cm ²)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		重合時間 (分)	40	40	40	40	50
	二段目/一, 二段目*		11.2	9.8	9.8	9.8	12.6
共 重 合	水素分圧 (kg/cm ²)		0.33	0.28	0.29	0.27	0.30
	重合時間 (分)		40	40	40	40	40
	エチレン/プロピレン 流量比 (NLM/NLM)		1.4/ 1.0	1.7/ 1.0	1.7/ 1.0	1.7/ 1.0	1.7/ 1.0
	重合温度 (°C)		57	57	57	57	57

DCPDMS : ジシクロペンチルジメトキシシラン

*二段目反応量 / (一段目反応量 + 二段目反応量) × 100

【0068】

【表 3】

第 1 表-3

		比 較 例				
		1	2	3	4	5
単 独 重 合	Ti (ミリモル)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	TEA (ミリモル)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	有機ケイ素	種 類	DCPDMS	DCPDMS	DCPDMS	DCPDMS
	化合物		Si (ミリモル)	0.5	0.6	0.6
	一 段 目	重合温度 (°C)	80	80	80	80
		カピリン分圧 (kg/cm ²)	6.5	6.5	6.5	6.5
		水素分圧 (kg/cm ²)	3.2	3.0	3.2	3.8
		重合時間 (分)	120	120	120	120
	二 段 目	重合温度 (°C)	80	80	80	80
		カピリン分圧 (kg/cm ²)	5.5	5.5	5.5	5.5
		水素分圧 (kg/cm ²)	0.2	0.2	0.2	0.3
		重合時間 (分)	40	50	40	40
	二段目/一, 二段目*		8.8	8.0	8.5	13.9
共 重 合	水素分圧 (kg/cm ²)	0.25	0.25	0.15	0.50	0.25
	重合時間 (分)	50	40	40	50	40
	エチレン/プロピレン 流量比 (NLM/NLM)	3.5/ 0.3	3.5/ 0.3	3.3/ 0.3	3.3/ 0.3	1.5/ 0.3
	重合温度 (°C)	57	57	57	57	57

DCPDMS : ジシクロペンチルジメトキシシラン

TBDPMS : tert-ブチルプロピルジメトキシシラン

*二段目反応量 / (一段目反応量 + 二段目反応量) × 100

【0069】

【表 4】

第 1 表-4

			比 較 例				
			6	7	8	9	10
単 独 重 合	Ti (ミリモル)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	TEA (ミリモル)		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	有機ケイ素	種 類	DCPDMS	DCPDMS	DCPDMS	CHMDMS	DCPDMS
	化合物	Si (ミリモル)	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5
	一 段 目	重合温度 (°C)	80	80	80	80	80
		加圧分圧 (kg/cm ²)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
		水素分圧 (kg/cm ²)	3.8	4.2	3.2	2.0	3.2
		重合時間 (分)	120	120	120	120	120
	二 段 目	重合温度 (°C)	80	80	80	80	80
		加圧分圧 (kg/cm ²)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		水素分圧 (kg/cm ²)	0.2	0.1	0.2	0.5	0.2
		重合時間 (分)	40	50	30	40	40
	二段目/一, 二段目*		9.2	10.8	9.8	11.2	10.1
共 重 合	水素分圧 (kg/cm ²)		0.30	0.30	0.28	0.20	1.5
	重合時間 (分)		40	50	40	40	40
	エチレン/プロピレン 流量比 (NLM/NLM)		3.7/ 0.3	3.7/ 0.3	1.6/ 1.0	2.5/ 0.5	1.7/ 1.0
	重合温度 (°C)		57	57	57	57	57

DCPDMS : ジシクロペンチルジメトキシシラン

CHMDMS : シクロヘキシルメチルジメトキシシラン

*二段目反応量 / (一段目反応量 + 二段目反応量) × 100

【0070】

【表5】

第 2 表-1

			実 施 例				
			1	2	3	4	5
ポリ プロ ピ レ ン 系 樹 脂	MI (g/10分)		42	47.9	44	47	40
	25°C トル ン 可 溶 成 分	含有量[x] (重量%)	6.7	7.6	7.7	6.8	7.2
		エチレン単位含有量 [z] (重量%)	25.1	24.5	23.8	29.8	26.8
		[η] (dl/g)	3.0	2.47	2.61	2.77	2.69
	25°C トル ン 不 溶 成 分	含有量 (重量%)	93.3	92.4	92.3	93.2	92.8
		エチレン単位含有量 [y] (重量%)	0.63	0.80	0.70	1.13	0.92
		式[I] の条件の可否	可	可	可	可	可
		10% 以上の成分の 含有量 (重量%)	2.4	2.8	2.4	2.4	2.4
	MI (g/10分)		66	58	66	66	66
	立体規則性指標		98.9	99.1	99.2	98.7	98.8

【0071】

【表6】

第2表-2

			実 施 例				
			6	7	8	9	10
ポリプロピレン系樹脂	25℃ 可溶成分	MI (g/10分)	37.9	39.4	41.1	41.4	38.1
		含有量[x] (重量%)	7.5	6.1	5.4	5.7	7.2
		エチレン単位含有量 [z] (重量%)	22.2	29.0	28.7	30.0	29.3
		[η] (dl/g)	2.87	3.34	3.11	3.24	2.93
	25℃ 不溶成分	含有量 (重量%)	92.5	93.9	94.6	94.3	92.8
		エチレン単位含有量 [y] (重量%)	0.68	0.77	0.60	0.94	0.60
		式[I] の条件の可否	可	可	可	可	可
		10% 以上の成分の含有量 (重量%)	2.4	2.3	2.3	2.3	2.3
	MI (g/10分)	MI (g/10分)	66	65	65	65	57
		立体規則性指標	98.6	98.9	99.0	98.7	98.9

【0072】

【表7】

第2表-3

			比 較 例				
			1	2	3	4	5
ポリプロピレン系樹脂	25℃ 可溶成分	MI (g/10分)	37.2	40.0	41.9	29.5	43.6
		含有量[x] (重量%)	9.1	6.9	7.8	12.7	10.5
		エチレン単位含有量 [z] (重量%)	37.1	37.2	34.1	35.9	29.6
		[η] (dl/g)	3.83	3.77	4.11	2.27	3.82
	25℃ 不溶成分	含有量 (重量%)	90.9	93.1	92.2	87.3	89.5
		エチレン単位含有量 [y] (重量%)	2.65	2.26	1.57	1.92	3.05
		式[I] の条件の可否	可	可	可	可	否
		10% 以上の成分の含有量 (重量%)	2.2	3.2	2.7	3.8	2.2
	MI (g/10分)	MI (g/10分)	67.5	73.4	57.5	50	68
		立体規則性指標	98.9	98.7	99.0	98.9	98.5

【0073】

【表8】

第 2 表-4

			比 較 例				
			6	7	8	9	10
ポリプロピレン系樹脂	25℃ トル 可溶 成分	MI (g/10分)	62.7	52.1	53.2	4.7	50.3
		含有量[x] (重量%)	11.1	12.5	6.2	6.8	6.1
		エチレン単位含有量 [z] (重量%)	4.2	4.2	28.4	29.8	29.0
		[η] (dl/g)	2.8	2.8	3.37	2.77	1.70
	25℃ トル 不溶 成分	含有量 (重量%)	88.9	87.5	93.8	93.2	93.9
		エチレン単位含有量 [y] (重量%)	4.15	4.41	0.77	1.13	0.77
		式[I] の条件の可否	可	可	可	可	可
		10° 以上の成分の 含有量 (重量%)	3.2	3.6	1.8	2.4	2.3
		MI (g/10分)	9.8	10.8	8.8	6.6	7.0
		立体規則性指標	99.1	99.0	98.8	97.9	99.1

【0074】

【表9】

第 3 表-1

		実 施 例				
		1	2	3	4	5
配合組成 (重量 %)	ポリプロピレン系樹脂	63.5	64	63	63.5	65
	エラストマー	15.5	16	15	16.5	15
	タルク	21	20	22	20	20
使用 エラストマー	種類	SEPS	SBBS	SEBS	SBBS	SEBS
	商品名	A	B	B	B	B
	スチレン単位含量 (重量%)	30	13	13	13	13
組成物の 物性	曲げ弾性率 (MPa)	2510	2520	2590	2520	2630
	アイソッド衝撃強度 (kJ/m ²)	4.2	3.8	4.0	4.5	3.9
	引張り破断伸び (%)	210	200	340	260	250
	MI (g/10分)	2.8	2.7	3.2	2.9	3.0

【0075】

【表10】

第 3 表-2

		実 施 例				
		6	7	8	9	10
配合組成 (重量 %)	ポリプロピレン系樹脂	66	63	63	62	65
	エラストマー	15	15	18	17	15
	タルク	19	22	19	21	20
使用 エラストマー	種類	SEPS	SBBS	ECM	ECM	CRBC
	商品名	A	B	D	C	E
	スフィン単位含量 (重量%)	30	13	0	0	0
組成物の 物性	曲げ弾性率 (MPa)	2460	2650	2450	2660	2650
	アイソッド衝撃強度 (kJ/m ²)	42	35	35	34	37
	引張り破断伸び (%)	560	250	350	630	250
	MI (g/10分)	27	28	29	24	39

【0076】

【表11】

第 3 表-3

		比 較 例				
		1	2	3	4	5
配合組成 (重量 %)	ポリプロピレン系樹脂	66	65	63	69	66
	エラストマー	13	14	16	10	13
	タルク	21	21	21	21	21
使用 エラストマー	種類	SBBS	SBBS	SBBS	SBBS	SBBS
	商品名	B	B	B	B	B
	スフィン単位含量 (重量%)	13	13	13	13	13
組成物の 物性	曲げ弾性率 (MPa)	2420	2540	2540	2710	2420
	アイソッド衝撃強度 (kJ/m ²)	23	25	44	28	27
	引張り破断伸び (%)	50	60	130	40	20
	MI (g/10分)	30	29	28	28	29

【0077】

【表12】

第 3 表-4

		比 較 例				
		6	7	8	9	10
配合組成 (重量%)	ポリプロピレン系樹脂	67	67	62	63.5	63
	エラストマー	12	12	17	16.5	15
	タルク	21	21	21	20	22
使用 エラストマー	種類	SEBS	SEBS	SEBS	SEBS	SEBS
	商品名	B	B	B	B	B
	スチレン単位含量 (重量%)	13	13	13	13	13
組成物の 物性	曲げ弾性率 (MPa)	2580	2550	2390	2220	2510
	アイゾッド衝撃強度 (kJ/m ²)	17	24	44	45	22
	引張り破断伸び (%)	10	40	180	260	22
	MI (g/10分)	45	42	35	29	42

【0078】A：水素添加スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、クラレ社製、セプトン 2007

B：水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、シェルケミカル社製、クレイトンG-1657X

C：エチレン-オクテン共重合体、ダウケミカル社製、エンゲージEG8180

D：エチレン-オクテン共重合体、ダウケミカル社製、エンゲージEG8200

E：1，2-ブタジエン-1，4-ブタジエン共重合体の水添物、日本合成ゴム社製、ダイナロン6100P

【0079】比較例1～4，6及び7は、25℃キシレン可溶成分中のエチレン単位含有量が30重量%を大きく超えており、引張り破断伸び又はアイゾッド衝撃強度が実施例に比べて低い。比較例5は、25℃キシレン不溶成分中のエチレン単位含有量が式〔1〕を満たしておらず、引張り破断伸び及びアイゾッド衝撃強度が実施例に比べて低い。比較例8は、25℃キシレン不溶成分中の分子量10⁶以上の成分の含有量が2重量%未満であり、曲げ弾性率が実施例に比べて低い。比較例9は、25℃キシレン不溶成分の立体規則性指標が98.5%未満*40

*であり、曲げ弾性率が実施例に比べて低い。比較例10は、25℃キシレン可溶成分の $[\eta]$ が2デシリットル/g未満であり、アイゾッド衝撃強度が実施例に比べて低い。

【0080】実施例11～16及び比較例11～14第4表に示す配合組成で、神戸製鋼所(株)製の2FCM50φ混練機に一括投入して混練し、ポリプロピレン系樹脂組成物のペレットを調製した。次いで、このペレットを用い、東芝機械(株)製のIS100F3射出成形機により、JIS規格に準拠した物性測定用試験片を作成し、下記の要領に従って物性を測定した。その結果を第4表に示す。

【0081】(1) 曲げ弾性率

JIS K-7203に準拠し、23℃にて測定した。

(2) 低温衝撃強度

JIS K-7110に準拠し、-30℃にて測定した。

(3) ロックウェル硬度R

JIS K-7202に準拠して、23℃にて測定下。なお、このロックウェル硬度Rは剛性の尺度となる。

【0082】

【表13】

第4表-1

		実施例					
		11	12	13	14	15	16
配合組成 (重量%)	PP	75	70	60	75	65	60
	EBM-1	25	—	30	20	—	—
	EBM-2	—	30	—	—	25	35
	EBM-3	—	—	—	—	—	—
	EBM-4	—	—	—	—	—	—
	タルク	—	—	10	5	10	5
組成物の 物性	曲げ弾性率(MPa)	800	690	930	1100	1110	790
	アイソット衝撃強度 (J/m ²)	11	非破壊	非破壊	9	非破壊	非破壊
	ロッキング硬度R	38	20	19	47	37	10

【0083】

【表14】

第4表-2

		比較例			
		11	12	13	14
配合組成 (重量%)	PP	70	75	40	65
	EBM-1	—	—	50	—
	EBM-2	—	—	—	—
	EBM-3	30	—	—	25
	EBM-4	—	25	—	—
	タルク	—	—	10	10
組成物の 物性	曲げ弾性率(MPa)	710	820	420	950
	アイソット衝撃強度 (J/m ²)	10	6	非破壊	10
	ロッキング硬度R	19	50	測定 不能	29

【0084】〔注〕

PP：ポリプロピレン，出光石油化学（株）製，商品名「J-6083H」，MI50g/10分，エチレン単位含量6重量%

EBM-1：エチレン-ブテン-1共重合体，三井石油化学（株）製，商品名「IT100」，MI2g/10分，ブテン-1単位含量17モル%，融解ピーク温度37℃，結晶化発熱量34J/g，結晶化発熱量/ブテン-1単位含量2.0

EBM-2：エチレン-ブテン-1共重合体，三井石油化学（株）製，商品名「IT101」，MI0.5g/10分，ブテン-1単位含量17モル%，融解ピーク温度36℃，結晶化発熱量33J/g，結晶化発熱量/ブテン-1単位含量1.9

EBM-3：エチレン-ブテン-1共重合体，日本合成ゴム（株）製，商品名「B136」，MI2g/10

分，ブテン-1単位含量18モル%，融解ピーク温度22℃，結晶化発熱量20J/g，結晶化発熱量/ブテン-1単位含量1.1

EBM-4：エチレン-ブテン-1共重合体，三井石油化学（株）製，商品名「A-1085」，MI2g/10分，ブテン-1単位含量11モル%，融解ピーク温度73℃，結晶化発熱量55J/g，結晶化発熱量/ブテン-1単位含量5.5

タルク：浅田製粉（株）製，商品名「JM156」，平均粒径1.5μm

【0085】

【発明の効果】本発明のポリプロピレン系樹脂及びポリプロピレン系樹脂組成物は、従来のものに比べて、流動性、剛性及び耐衝撃性を高いレベルでバランスよく備えており、例えば自動車部品（バンパー、サイドモール、エアスポイラー、トリムなど）、家電部品、雑貨などの

成形材料として好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

* 【図1】 25℃キシレンに対する不溶成分の一例の分子
* 重量分布曲線である。

【図1】

